

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

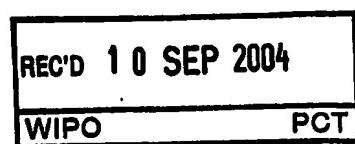
27.7.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月31日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-283974  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-283974]



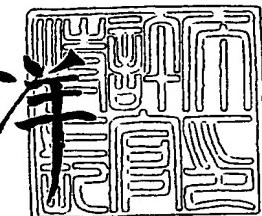
出願人 日産自動車株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3076708

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** NM03-00538  
**【提出日】** 平成15年 7月31日  
**【あて先】** 特許庁長官 今井 康夫 殿  
**【国際特許分類】** H01M 10/40  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
 【氏名】 長山 森  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
 【氏名】 斎藤 崇実  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内  
 【氏名】 鳩村 修  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000003997  
 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100072349  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 八田 幹雄  
 【電話番号】 03-3230-4766  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100102912  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 野上 敦  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100110995  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 奈良 泰男  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100111464  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 斎藤 悅子  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100114649  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 宇谷 勝幸  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100124615  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 藤井 敏史  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 001719  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

集電体上の電極活性物質層において、前記電極活性物質層表面から集電体側に向かって固体分濃度が大きくなるように濃度勾配を有することを特徴とする非水電解質電池用電極。

**【請求項2】**

前記電極活性物質層は、固体分濃度が異なる薄膜層が複数積層されてなることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質電池用電極。

**【請求項3】**

前記固体分濃度は、電極活性物質の濃度であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質電池用電極。

**【請求項4】**

前記固体分濃度は、電極活性物質、導電材、および結着材の濃度であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質電池用電極。

**【請求項5】**

前記電極活性物質層の厚さは、1～100μmであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質電池用電極。

**【請求項6】**

(a) 電極活性物質層を構成する固体分原料の添加量を変えることにより、固体分原料の濃度が異なる複数の電極スラリーを調製する段階と、

(b) 前記電極活性物質層表面から集電体側に向かって固体分原料の濃度が順次大きくなるように前記電極スラリーを集電体上に塗布して、固体分原料の濃度が異なる薄膜層を複数積層する段階と、を含むことを特徴とする非水電解質電池用電極の製造方法。

**【請求項7】**

前記(b)の段階において前記薄膜層は、1～100μmの厚さに塗布することを特徴とする請求項6に記載の非水電解質電池用電極の製造方法。

**【請求項8】**

前記(b)の段階において、インクジェット法により前記電極スラリーを集電体上に塗布することを特徴とする、請求項6または7に記載の非水電解質電池用電極の製造方法。

**【請求項9】**

前記インクジェット法は、ピエゾ型であることを特徴とする請求項8に記載の非水電解質電池用電極の製造方法。

**【請求項10】**

請求項1～5のいずれか1項に記載の非水電解質電池用電極、または、請求項6～9のいずれか1項に記載の方法により製造される非水電解質電池用電極、を用いてなることを特徴とする非水電解質電池。

**【請求項11】**

リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項10に記載の非水電解質電池。

**【請求項12】**

バイポーラ型の電池であることを特徴とする請求項10または11に記載の非水電解質電池

**【請求項13】**

請求項10～12のいずれか1項に記載の非水電解質電池を複数個接続して構成した組電池。

**【請求項14】**

請求項10～12のいずれか1項に記載の非水電解質電池、および／または、請求項13に記載の組電池を搭載することを特徴とする車両。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】非水電解質電池**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、小型高出力の非水電解質電池に係り、特に複数の非水電解質電池を組み合わせて電気自動車等のモータ駆動用電池として好適な非水電解質電池に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

近年、環境保護運動の高まりを背景として電気自動車（EV）、ハイブリット自動車（HEV）、燃料電池車（FCV）の導入を促進すべく、これらのモータ駆動用電池の開発が行われている。この用途には、繰り返し充電可能な二次電池が使用される。EV、HEV、FCVのモータ駆動のような高出力及び高エネルギー密度が要求される用途では、単一の大型電池は事実上作れず、複数個の電池を直列に接続して構成した組電池を使用することが一般的であった。また、このような組電池を構成する一個の電池として、薄型ラミネート電池を用いることが提案されている。（例えば、特許文献1参照。）

この薄型ラミネート電池は、リチウムイオン電池の外装容器を金属製シート材料に変えた電池となっている。具体的には、容器内外で水蒸気および酸素などの気体の交換が行われないようアルミニウム箔などの金属薄膜と、ポリエチレンテレフタレートなどの金属薄膜を物理的に保護する樹脂フィルムおよび、アイオノマーなどの熱融着性樹脂フィルムを重ね合わせて多層化したラミネートシートが用いられている。

**【0003】**

外装容器は平面視で矩形状をなし、所定の薄型をなしている。外装容器に板状の正極および負極を挿入し、液状の電解質を封入することで電池としている。このような薄型ラミネート型電池は、個々に金属製の外装容器を持たないため軽量であり、過充電等に容器内の圧力が高圧となり破裂に至った場合でも、金属容器に比べて衝撃が少ないので、モータ駆動用電池として好適である。

**【特許文献1】特開2003-151526号公報**

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0004】**

従来の薄型ラミネート電池においては、正極や負極を製造する際、集電体に正極材料、負極材料をコータ等により塗布して、固形分濃度を均一に形成させるため次のような問題が発生している。

**【0005】**

従来の薄型ラミネート電池において、高い電流レートの放電を行った場合、電極内に含まれる電解質中のLiイオンが急激に電極活物質中に取り込まれて電極内のLiイオン濃度が低下すると、セパレーター内の電解質層からLiイオンが供給される。かような高い電流レートの放電において、電極内は固形分濃度が均一なため、Liイオンが集電体付近の電極活物質にまで拡散するのは困難であり、電解質層からのLiイオンの供給が追いつかずLiイオンが枯渇し、電池性能を低下させる問題がある。

**【0006】**

従って、本発明が目的とするところは、高い電流レート放電において、優れた電池性能を発揮できる非水電解質電池を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

本発明者らが上記問題に鑑みて鋭意検討を行った結果、電解質層から供給されるLiイオンの拡散抵抗が低い電極活物質層を有する電極を設計することにより上記問題が解決されることを見出した。

**【0008】**

すなわち、本発明は、集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集出証特2004-3076708

電体側に向かって固形分濃度が大きくなるように濃度勾配を有することを特徴とする、非水電解質電池用電極を提供することである。

#### 【発明の効果】

##### 【0009】

本発明の非水電解質電池用電極を用いることにより、高い電流レート放電において、優れた電池性能を發揮できる非水電解質電池を提供することが可能である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0010】

本発明の第1は、集電体上の電極活物質層において、前記電極活物質層表面から集電体側に向かって固形分濃度が大きくなるように濃度勾配を有することを特徴とする非水電解質電池用電極に関する。

##### 【0011】

参考までに、一般的な非水電解質電池用電極および電解質層の模式図を図1に示す。図1において、1枚の集電体1上に電極活物質層2が形成された電極上に、さらに電解質層(電解質膜)3が形成されている構造となっている。電極活物質層2内には、電極活物質4および電極活物質4間の空隙に電解質5がふくまれている。かような電池において高電流レートで放電を行った場合、電極活物質層2内部の電解質5に存在するLiイオンが急激に電極活物質4内に吸収される。これにより、電極活物質層2内部の電解質5に存在するLiイオン濃度が低下すると、電解質層3からLiイオン6が拡散して供給されるのである。このようにLiイオン6が電解質層3を出入りするのと同時に、電子7が集電体1から導電化材(図示せず)を通じて移動し、電極反応が進行するのである。

##### 【0012】

集電体1からの電子の移動速度に対して、電解質層3から供給されるLiイオン6の拡散速度は遅いため、高レート充放電時には電極内でLiイオンの枯渇が生じる。さらには、Liイオンは電極の奥の方まで拡散し難い。従って、電解質層3から供給されるLiイオン6の電極活物質層2内における拡散抵抗が電極反応全体の律速となる。本発明者らはこれに着目し、鋭意検討を行った結果、図2に示すような、前記電極活物質層2表面から集電体側に向かって固形分濃度が大きくなるように電極を設計することにより、Liイオンの拡散抵抗を小さくできることを見出した。

##### 【0013】

上述した図1のように、集電体に電極材料をコータ等により塗布して、固形分濃度を均一に形成するのが一般的であった従来の電極は、Liイオンが集電体付近の電極活物質にまで拡散するのは困難であった。しかし、本願の電極は、前記電極活物質層表面付近では固形分濃度が小さく、すなわち、Liイオンが拡散できる電解質量が多いため、Liイオンの拡散抵抗を小さくすることが可能となった。また、集電体付近の電極内部は固形分濃度が大きい、すなわち、電極活物質、導電材および接着材などが多いため、集電体と電極の接触抵抗を下げることができ、電子の移動が早くなる。従って、Liイオンが集電体付近の電極活物質まで拡散し易く、電子が集電体から速く移動し易いため、高レート充放電に耐えられる電極とすることが可能である。

##### 【0014】

かような電極活物質層は、特に限定されないが、好ましくは固形分濃度が異なる薄膜層が複数積層されてなる。これにより、電極活物質層表面から集電体側に向かって固形分濃度が大きくなるような濃度勾配を形成させることができる。前記薄膜層は、少なくとも2層以上、より好ましくは3層以上、特に好ましくは5層以上、積層するのがよい。

##### 【0015】

固形分濃度における「固形分」とは、電極活物質、導電材、接着材などの電極活物質層に含まれ得る固形の電極材料のことである。これらを、所望する電極が得られるように適宜選択して、電極活物質層表面から集電体側に向かって固形分濃度が大きくなるように濃度勾配を形成させる。例えば、電極活物質がかのような濃度勾配を有することによって、Liイオンの拡散抵抗を下げることができ、高レート充放電時にも効果的に電極反応を進め

ことができるため好ましい。より好ましくは、電極活物質、導電材および結着材がかような濃度勾配を有することにより、集電体と電極の接触抵抗をも下げることができる。

### 【0016】

本発明の電極（正極および負極）において、電極活物質層の厚さは1～100μm、好ましくは5～50μmである。電極活物質層の厚さが1μm未満であると、電極内に濃度勾配を形成するのが極めて困難であり、電極活物質層の厚さが100μmを超えると、イオンの拡散距離が大きくなり高出力を得られなくなる恐れがあるため、上記範囲が好ましい。

### 【0017】

上述した電極の構成要素について以下に説明するが、本発明がこれらに制限されるべきものではないことはいうまでもない。

### 【0018】

本発明で用いることのできる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができる。例えば、アルミニウム箔、ステンレス（SUS）箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、SUSとアルミニウムのクラッド材あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によつては、2つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。複合集電体を用いる場合、正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属を用いることができるが、SUS及びニッケル等が特に好ましい。また、複合集電体においては、正極集電体と負極集電体とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる導電性を有する中間層を介して電気的に接続していれば良い。

### 【0019】

複合集電体における正極集電体および負極集電体の各厚みは、通常通りでよく両集電体とも、例えば、1～100μm程度である。好ましくは集電体（複合集電体を含む）の厚さが1～100μm程度であるのが電池の薄型化の観点からは望ましい。

### 【0020】

本発明の電極が正極として用いられた場合、正極における電極活物質層（以下、単に「正極層」とも記載する。）内では、正極活物質が含まれ、これらの他に電子伝導性を高めるための導電材、結着材、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩、および電解質などが含まれ得る。

### 【0021】

正極活物質としては、遷移金属とリチウムとの複合酸化物であるリチウム一遷移金属複合酸化物が好適に使用できる。正極活物質として、具体的には、LiCoO<sub>2</sub>などのLi・Co系複合酸化物、LiNiO<sub>2</sub>などのLi・Ni系複合酸化物、スピネルLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などのLi・Mn系複合酸化物、LiFeO<sub>2</sub>などのLi・Fe系複合酸化物およびこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したものなどが使用できる。これらリチウム一遷移金属複合酸化物は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのためこれらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる点で有利である。この他、LiFePO<sub>4</sub>などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物；V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>などの遷移金属酸化物や硫化物；PbO<sub>2</sub>、AgO、NiOOHなどが挙げられる。

### 【0022】

正極活物質の粒径は、0.1～50μm、好ましくは0.1～20μm、より好ましくは1～20μmであるとよい。正極活物質の粒径が、0.1μm未満だと、製造が困難で好ましい充放電特性が得られない恐れがあり、50μmを超えると、正極活物質層に塗りこむことが困難になる恐れがあるため、上記範囲が好ましい。

### 【0023】

導電材としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。ただし、導電材の粒径は、0.1~50μm、より好ましくは1~30μmであるといい。導電材の粒径が、0.1μm未満だと、電子伝導のために多量に導電材を使用しなくてはならなくなる恐れがあり、50μmを超えると、正極活物質層に塗りこむことが困難になる恐れがあるため、上記範囲が好ましい。

## 【0024】

接着材としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、SBR、ポリイミドなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

## 【0025】

リチウム塩としては、BETI（リチウムビス（パーカルオロエチレンスルホニルイミド）；Li<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N）、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、LiBOB（リチウムビスオキサイドボレート）またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

## 【0026】

電解質は、上述の濃度勾配を形成するためには、非水電解質である。非水電解質としては、本発明において、電解質用高分子とリチウム塩などの支持塩のみで構成される全固体電解質用高分子と、電解質用高分子に電解液を保持させた高分子ゲル電解質と、が挙げられる。

## 【0027】

電解質層に非水電解質を用いる場合には、正極層にも非水電解質が含まれていることが望ましい。正極層における正極活物質間の空隙に非水電解質を充填することによって、正極層におけるイオン伝導がスムーズになり、電池全体としての出力向上が図れるためである。

## 【0028】

一方、電解質層に高分子ゲル電解質や電解液をセパレーターに含浸させて用いる場合には、正極層に電解質が含まれていなくてもよく、正極活物質微粒子同士を結びつける従来公知の接着材が含まれていればよい。

## 【0029】

全固体電解質用高分子としては、特に限定されるものではなく、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体などの電解質用高分子が挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系高分子は、BETI、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。本発明において高分子固体電解質は、正極活物質層または負極活物質層の少なくとも一方に含まれる。ただし、バイポーラ電池の電池特性をより向上させるためには、双方に含まれることが好適である。

## 【0030】

また、高分子ゲル電解質としては、イオン導伝性を有する全固体電解質用高分子に、電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン導伝性を持たない高分子（ホストポリマー）の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれる。

## 【0031】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）としては、通常リチウムイオン電池で用いられるものであればよく、例えば、LiBOB（リチウムビスオキサイドボレート）、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiT<sub>a</sub>F<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>C<sub>11</sub>O等の無機酸陰イオン塩、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質支持塩）を含み、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-

ジメトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン等のエーテル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくともから1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒（可塑剤）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

#### 【0032】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない電解質用高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などのゲル化ポリマーを形成するモノマーが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、PAN、PMMAなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する電解質用高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない電解質用高分子として例示したものである。

#### 【0033】

高分子ゲル電解質中の電解質用高分子（ホストポリマー）と電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよいが、2：98～90：10の範囲である。すなわち、電極活物質層の外周部からの電解質の染み出しについても、絶縁層や絶縁処理部を設けることで効果的にシールすることができる。そのため、上記高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）に関しても、比較的電池特性を優先したものとすることが可能である。

#### 【0034】

正極層において、正極活物質、導電材、接着材、非水電解質（ホストポリマー、電解液など）、リチウム塩等の成分配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、Liイオン伝導性を考慮して決定すべきである。例えば、正極層内における非水電解質の配合量が少なすぎると、正極層内でのLiイオン伝導抵抗やLiイオン拡散抵抗が大きくなり、電池性能が低下してしまう。一方、正極層内における非水電解質の配合量が多くすると、電池のエネルギー密度が低下してしまう。従って、これらの要因を考慮して、目的に合致した非水電解質量を決定する。

#### 【0035】

正極層の厚さとしては、上述の通りであるため、ここではその記載を省略する。

#### 【0036】

本発明の電極が負極として用いられた場合、負極における電極活物質層（単に、「負極層」とも記載する。）内では、負極活物質が含まれ、他に、電子伝導性を高めるための導電材、接着材、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩、電解質などが含まれ得る。

#### 【0037】

負極活物質の種類以外は、基本的に「正極層」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

#### 【0038】

負極活物質としては、各種の天然黒鉛や人造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類、および各種のリチウム合金類などが挙げられる。具体的には、カーボン、グラファイト、金属酸化物、リチウム-金属複合酸化物などを用いることができるが、好ましくはカーボンまたはリチウム-遷移金属複合酸化物である。これらカーボンまたはリチウム-遷移金属複合酸化物は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのため、これらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる。なお、リチウム-遷移金属複合酸化物としては、例えば、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>などのリチウム-チタン複合酸化物などを用いることができる。また、カーボンとしては、例えば、黒鉛（グラファイト）、ハードカーボン、ソフトカーボンなどを用いることができる。

#### 【0039】

負極層の厚さは、正極層と同様に、上述の通りであるため、ここではその説明を省略する。

#### 【0040】

本発明の第2は、上述した電極の製造方法である。すなわち、(a) 電極活物質層を構成する固形分原料の添加量を変えることにより、固形分原料の濃度が異なる複数の電極スラリーを調製する段階と、(b) 前記電極活物質層表面から集電体側に向かって固形分原料の濃度が順次大きくなるように前記電極スラリーを集電体上に塗布して、固形分原料の濃度が異なる薄膜層を複数積層する段階と、を含むことを特徴とする非水電解質電池用電極の製造方法である。

#### 【0041】

かような方法を用いることにより、固形分原料の濃度が異なる薄膜層を複数積層して、電極活物質層表面から集電体側に向かって固形分濃度が大きくなるように濃度勾配を有する本発明の電極を製造することができる。

#### 【0042】

##### ・正極の製造

上記(a)段階において、正極に用いる電極スラリー（以下、単に「正極スラリー」とも称する。また、実施例においては、単に「正極インク」とも称する。）を調製する場合、正極スラリーは正極活物質を含む溶液である。他成分として、導電材、結着材、非水電解質の原料である電解質用高分子および電解質支持塩、重合開始剤、溶媒などが任意で含まれる。

#### 【0043】

例えば、正極スラリーは、正極活物質を含む溶媒中に、導電材、結着材、電解質支持塩などを添加し、ホモミキサー等で攪拌することで得られる。これと同様にして、正極活物質、導電材、および結着材などの固形分原料の添加量を変えて、所望の濃度勾配が得られるように複数の正極スラリーを調製する。

#### 【0044】

正極活物質、導電材、結着材、電解質用高分子および電解質支持塩は、上述した通りであるため、ここではその説明を省略する。N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、n-ピロリドンなどのスラリー粘度調整用溶媒は、正極用スラリーの種類に応じて適宜選択すればよい。また、正極スラリーを複数調製する場合は、同じ溶媒を用いるのが好ましい。

#### 【0045】

正極活物質の粒径は、正極層の膜厚との関係から、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim20\text{ }\mu\text{m}$ である。

#### 【0046】

重合開始剤は、重合方法（熱重合法、光重合法、放射線重合法、電子線重合法など）や重合させる化合物に応じて適宜選択する必要がある。例えば、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられるが、これらに制限されるべきものではない。

#### 【0047】

正極活物質、電解質支持塩、導電助剤の添加量は、電池の使用目的等に応じて調節すればよい。重合開始剤の添加量は、非水電解質用の電解質用高分子に含まれる架橋性官能基の数に応じて決定される。通常は電解質用高分子に対して $0.01\sim1$ 質量%程度である。

。

#### 【0048】

上記(b)段階において、集電体に正極スラリーを塗布する方法としては、スクリーン印刷法、スプレーコート法、静電スプレーコート法、インクジェット法などが挙げられる。インクジェット法は、インクジェットのノズルから正極スラリーを液滴として集電体上に塗布する方法であり、集電体上の所要領域に所望の均一かつ薄い塗布膜厚を形成させることができ、最適なパターンで正極スラリーを塗布することが可能であるため好ましい。「最適なパターンで正極スラリーを塗布する」とは、インクジェット法により正極スラリ

ーを塗布する際に、固形分原料の濃度が順次大きくなるように正極スラリーを集電体上に塗布することを意味する。

#### 【0049】

インクジェット法は、一般にドロップオンデマンド方式として知られている、電圧を印加すると変形するセラミックス（ピエゾ素子）を用いて液体を吐出する、ピエゾ型を用いることが望ましい。ピエゾ型のインクジェット法は、正極スラリーに含まれる電極材料の熱安定性に優れ、塗布する正極スラリー量（インク量）を可変することができる。さらには、比較的高粘度の液体を他のインクジェットヘッドに比べて確実・安定に、かつ精確に吐出することができ、粘度 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $100\text{ cP}$ ) までの液体の吐出に有効に用いることができる。

#### 【0050】

ピエゾ型のインクジェットヘッド内部は、一般的に、正極スラリー（インク）を貯留するインク溜が形成され、このインク溜はインク導入口を介して前記インク導入部に連なっている構造を有する。インクジェットヘッドの下方部位には、ノズルが多数配列形成されている。また、インクジェットヘッドの上方部位には、前記インク溜内の塗布液をノズルから吐出するための圧電素子と、この圧電素子を動作させるためのドライバーとが配備されている。かようなインクジェットヘッドの構造は一実施形態に過ぎず、特に限定されない。また、市販のものを用いてもよい。なお、正極スラリーを塗布する金属箔などがインクジェットプリンターに供給するのが困難である場合には、金属箔などを上質紙等に貼り付けてインクジェットプリンターに供給してもよい。

#### 【0051】

インク導入部がプラスチックであった場合、正極スラリーに含まれ得る溶媒が、前記プラスチック部分を溶解させる恐れがある。従って、インク導入部は金属製のものが好ましい。

#### 【0052】

また、正極スラリーは、 $25^\circ\text{C}$ での粘度が、 $0.1 \sim 100\text{ cP}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10\text{ cP}$ 、より好ましくは $1 \sim 3\text{ cP}$ とするのがよい。粘度が $0.1\text{ cP}$ 未満の正極スラリーをインクジェット用インクとして用いると、液量を制御できなくなる恐れがある。また、粘度が $100\text{ cP}$ を超えた正極スラリーをインクジェット用インクとして用いると、ノズルを通過できなくなる恐れがあるため上記範囲が好ましい。粘度は、L型粘度計、回転式粘度計などにより測定することができる。

#### 【0053】

粘度が高い正極スラリーをインクジェット用インクとして用いた場合、集電体上に塗布した後の正極スラリーに筋やかすれを生じる恐れがある。かような場合は、前記インク溜にヒーターを取り付け、正極スラリーを温めて適正な粘度にするとよい。また、インクの粘度が低く、正極活物質がインク溜内で沈殿する場合は、インク溜を回転翼などを用いて攪拌するとよい。

#### 【0054】

インクジェット法により正極スラリーを塗布する方法として、特に限定されないが、例えば、(1) インクジェットヘッドを一つ設け、その複数の微小径ノズルの液体吐出動作を、それぞれ独立に制御することにより、集電体表面に液滴を最適なパターンで塗布する方法、(2) インクジェットヘッドを複数設けるとともに、これらインクジェットヘッドの液体吐出動作を独立に制御して、集電体表面に液滴を最適なパターンで塗布する方法、などが挙げられる。かような方法により所望の最適パターンを短時間で形成することができる。

#### 【0055】

上記(1)および(2)において、「液体吐出動作を独立に制御する」には、特に限定されないが、例えば、上述のインクジェットヘッドを用いたインクジェットプリンターを、市販のコンピューターなどに連結させ、パワーポイント（マイクロソフト社製）、AutoCAD (Autodesk社製)、などのソフトにより所望するパターンを作成して

、かのようなソフトからの電気信号により制御を行えばよい。

**【0056】**

上記(1)の方法を用いて集電体上に最適なパターンで正極スラリーを塗布する方法としては、複数の微小径ノズルの液体吐出動作を、それぞれ独立に制御することにより、集電体表面に、正極スラリーを塗布して薄膜層を形成した後、固形分原料の濃度がより少ない正極スラリーを塗布して薄膜層を形成する操作を繰り返し、異なる濃度の正極スラリーを複数積層して所望の濃度勾配を得る方法などが挙げられる。

**【0057】**

また、上記(2)の方法を用いて集電体上に最適なパターンで正極スラリーを塗布する方法としては、複数設けられたインクジェットヘッドを、それぞれ独立に制御することにより、固形分原料の濃度が異なる正極スラリーの液滴を混合して塗布することで、所望の濃度勾配を有する薄膜層を複数積層する方法などが挙げられる。

**【0058】**

インクジェットヘッドから吐出させる正極スラリーの液滴の粒径は、正極層の膜厚との関係から、1～500μl、好ましくは1～100μlとするのが好ましい。

**【0059】**

また、塗布する薄膜層の膜厚は、所望の厚さの電極活物質層が得られるように適宜調整すればよく、1～100μm、好ましくは5～50μmである。薄膜層の厚さが1μm未満だと、電池としての容量が極めて少なくなる恐れがあり、薄膜層の厚さが100μmを超えると、電極内のLiイオンの拡散距離が長くなり、抵抗が大きくなる恐れがあるため、上記範囲が好ましい。また、正極活物質層において、複数積層される薄膜層の厚さは、それぞれが均一である必要はなく、所望する電極特性が得られるように、適宜決定すればよい。

**【0060】**

塗布した正極スラリーを乾燥させる手段としては、通常の雰囲気、好ましくは真空雰囲気下、20～200℃、好ましくは80～150℃で、1分～8時間、好ましくは3分～1時間、行えよ。しかし、これに限定されず、塗布した正極スラリーに含まれる溶媒量などに応じて適宜決定すればよい。

**【0061】**

用いた正極スラリーに非水電解質（全固体電解質用高分子または高分子ゲル電解質）が含まれていない場合は、乾燥させた正極スラリーに電解質スラリーを含浸させるとよい。含浸方法は特に限定されず、アプリケーターやコーティングなどを用いれば微量の供給も可能である。電解質スラリーに関しては後述するため、ここではその説明を省略する。

**【0062】**

正極スラリーに含まれる電解質高分子を重合させる場合の重合方法としては、重合開始剤に応じて適宜決定すればよいが、例えば、光重合開始剤を用いた場合には、大気中でも可能であるが、好ましくはアルゴン、窒素などの不活性雰囲気下、より好ましくは真空雰囲気下、0～150℃、好ましくは20～40℃で、1分～8時間、好ましくは5分～1時間、紫外線を照射して行う方法などが挙げられる。

**【0063】**

本発明の正極は、上述した製造方法に限定されない。例えば、始めから正極スラリーに電解質用高分子、および、重合開始剤などを添加して作製してもよい。また、電解質層（電解質膜）または電解質を含浸させたセパレーターなどの基材上に正極スラリーを複数積層してもよく、この場合は、固形分濃度の薄い正極スラリーから塗布し、所望の濃度勾配が得られるように積層すればよい。その後、乾燥および重合を行った正極スラリー上に集電体を接着させ正極を作製する方法も挙げられる。

**【0064】**

・負極の製造

上記(a)段階において、負極に用いる電極スラリー（以下、単に「負極スラリー」とも称する。また、実施例においては、単に「負極インク」とも称する。）を調製する場合

、負極スラリーは負極活物質を含む溶液である。他成分として、導電材、結着材、非水電解質の原料である電解質用高分子および電解質支持塩、重合開始剤、溶媒などが任意で含まれる。

#### 【0065】

負極活物質、導電材、結着材、電解質用高分子および電解質支持塩、重合開始剤、溶媒などの種類、添加量は、上述した通りであるため、ここではその説明を省略する。

#### 【0066】

負極活物質の粒径は、負極活物質層に塗りこむ観点から、 $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim20\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

#### 【0067】

上記(b)段階において、集電体に負極スラリーを塗布する方法としては、正極スラリーを塗布する方法と同様にして行えばよく、ここではその説明を省略する。

#### 【0068】

なお、本発明において電極（正極および負極）の作製は、電極内部に水分等が混入するのを防止する観点から、露点 $-20^\circ\text{C}$ 以下で作製するのがよい。

#### 【0069】

本発明の第3は、本発明の電極を用いた非水電解質電池である。上述の通り、高レート充放電に耐えられる本発明の電極を用いることにより、優れた性能を有する電池が得られる。正極および負極については、上述の通りである。

#### 【0070】

本発明の非水電解質電池における電解質層としては、全固体電解質用高分子および高分子ゲル電解質からなる非水電解質層が挙げられる。かような電解質層を形成するための電解質スラリー（実施例においては、単に「電解質インク」とも称する。）としては、電解質用高分子およびリチウム塩を含み、他に、重合開始剤、および、溶媒などが含まれ得る。これらの調製方法としては、所望の非水電解質層が得られるように、適宜決定すればよい。

#### 【0071】

全固体電解質用高分子の形成方法としては、例えば、電解質用高分子とリチウム塩の混合物からモノマーを重合させて、ポリマーとリチウム塩からなる全固体電解質用高分子を形成する方法があるが、これに限定されない。また、セパレーターにゲル電解質、あるいは、全固体電解質用高分子を含浸させた構成とすることもできる。

#### 【0072】

電解質用高分子、および、リチウム塩、重合開始剤、溶媒は、上述と同様であるため、ここではその説明を省略する。

#### 【0073】

高分子ゲル電解質の形成方法としては、例えば、ゲル化ポリマーを形成する電解質用高分子が含有された電解液を使用してモノマーを重合させる方法により形成されるが、形成のための手法は限定されない。この時の電解質用高分子、電解液、およびこれらの割合としては、上述の通りであるため、ここではその記載を省略する。

#### 【0074】

しかし、本発明では、高分子ゲル電解質に含まれる電解液の量は、ゲル電解質内部で略均一になるようにしてもよいし、中心部から外周部に向けて傾斜的に少なくしていくてもよい。前者は、より広範囲で反応性を得ることができるため好ましく、後者は、外周部の全固体電解質用高分子部の電解液に対するシール性を高めることができる点で好ましい。

#### 【0075】

非水電解質層の厚さは、内部抵抗を低減させるには薄ければ薄いほど良いと言える。非水電解質層の厚さは、 $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\sim20\mu\text{m}$ とするのがよい。なお、ここでいう非水電解質層の厚さは、正極と負極との間に設けられる非水電解質層の厚さをいう。したがって、当該電解質層の形成方法によっては、厚さの同じまたは異なる複数の電解質膜を貼り合せるなどして形成されることもある

得るが、こうした場合でも上記に規定する非水電解質層の厚さは、これら複数の非水電解質層を貼り合せるなどして形成される非水電解質層の厚さである。

#### 【0076】

本発明の非水電解質電池の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、上述した説明と同様に集電体上に正極活物質層を作製した後に、さらに、インクジェット法により非水電解質層および負極電解質層を積層させて積層体とし、これを集電体などで挟持して、正負極の電極リードだけが電池外にでるように、電池外装材で封止して製造することができる。

#### 【0077】

非水電解質は、当該非水電解質層、正極、負極に含まれ得るが、同一の非水電解質を使用してもよく、それぞれ異なる非水電解質を用いてもよい。

#### 【0078】

また、電解質スラリーの塗布方法は、特に限定されないが、ピエゾ型のインクジェット法により塗布されるのが好ましい。これにより、極めて薄い非水電解質層を形成することが可能である。電解質スラリーの粘度は、正極スラリーと同様にすればよい。なお、塗布する電解質層の大きさは、電極形成部サイズよりも若干大きくすることが多い。

#### 【0079】

塗布した電解質スラリーは、正極スラリーと同様にして、乾燥および重合を行えばよい。

◦

#### 【0080】

さらに、重合させた電解質スラリーに、負極活物質層を形成する方法としては、所望の濃度勾配を有するように、上述した方法と同様にして作製する方法がある。ただし、非水電解質層に負極スラリーを塗布する場合は、固形分濃度の薄い負極スラリーから塗布して薄膜層を複数積層し、最上層となる薄膜層の固形分濃度が濃くなるように塗布する。

#### 【0081】

かような方法により集電体上に作製した積層体を、別の集電体などで挟持して、正負極の電極リードだけが電池外にでるように、電池外装材で封止して製造することができる。

#### 【0082】

電池外装材としては、外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために用いるといふ。例えば高分子フィルムと金属箔を複合積層したラミネート素材からなる外装材をその周辺部を熱融着にて接合するか、あるいは、袋状にしたその開口部を熱融着することにより密閉されてなり、この熱融着部から正極リード端子、負極リード端子を取り出す構造としたものである。このとき正負極の各リード端子を取り出す個所は特に1箇所に限定されない。また電池ケースを構成する材質は上記のものに限定されず、プラスチック、金属、ゴム等、あるいはこれらの組み合わせによる材質が可能であり、形状もフィルム、板、箱状等のものを使用できる。また、ケース内側と外側とを導通するターミナルを設け、ターミナルの内側に集電体を、ターミナルの外側にリード端子を接続して電流を取り出す方法も適用できる。

#### 【0083】

本発明のゲル電解質電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、カリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、カルシウムイオン二次電池などのゲル電解質電池が挙げられる。しかし、実用性の観点から、好ましくは、リチウムイオン二次電池である。

#### 【0084】

本発明の第4は、バイポーラ型の電池である。本発明の電極を用いた非水電解質電池としては、特に制限されるものではなく、例えば、形態・構造で区別した場合には、積層型(扁平型)電池、巻回型(円筒型)電池など、従来公知のいずれの形態・構造にも適用し得るものである。また、非水電解質電池内の電気的な接続形態(電極構造)で見た場合、バイポーラ型ではない(内部並列接続タイプ)電池およびバイポーラ型(内部直列接続タイプ)電池のいずれにも適用し得るものである。バイポーラ型電池では、通常の電池に比

べて単電池の電圧が高く、容量、出力特性に優れた電池を構成できる。

#### 【0085】

また、非水電解質電池は液漏れが生じないので、液絡の問題が無く信頼性が高く、かつ簡易な構成で出力特性に優れた電池を形成することができる点では有利である。更に、正極活物質としてリチウム-遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質電池では、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料であるから、これらの材料を正極に用いることにより、出力特性により優れた電池を形成することができる点では有利である。また、積層型（扁平型）電池構造を採用することで簡単な熱圧着などのシール技術により長期信頼性を確保でき、コスト面や作業性の点では有利である。しかし、本発明の非水電解質電池は、優れた電池を得るために、バイポーラ型のリチウムイオン二次電池（以下、単に「バイポーラ電池」とも記載する。）として用いるのが好ましい。

#### 【0086】

本発明の第5は、本発明の非水電解質電池、好ましくはバイポーラ電池を複数個接続して構成した組電池である。すなわち、本発明のバイポーラ電池を少なくとも2個以上を用いて直列および／または並列に接続して構成し組電池化することにより、高容量、高出力の電池モジュールを形成することが出来る。そのため、使用目的ごとの電池容量や出力に対する要求に、比較的安価に対応することが可能になる。

#### 【0087】

本発明の非水電解質電池は、上述のように各種特性を有している。従って、エネルギー密度および出力密度に関して、とりわけ厳しい要求がなされる車両、例えば、電気自動車やハイブリッド電気自動車等の駆動用電源として好適であり、燃費、走行性能に優れた電気自動車、ハイブリッド自動車を提供できる。また、電気自動車ないしハイブリッド電気自動車の車体中央部の座席下に組電池を駆動用電源として搭載するのが、社内空間およびトランクルームを広く取れるため便利である。ただし、本発明では、これらに何ら制限されるべきものではなく、電池は、車両の床下、トランクルーム、エンジンルーム、屋根、ボンネットフード内などに設置することができる。なお、本発明では、組電池だけではなく、使用用途によっては、バイポーラ電池を搭載するようにしてもよいし、これら組電池とバイポーラ電池を組み合わせて搭載するようにしてもよい。また、本発明のバイポーラ電池および／または組電池を駆動用電源として搭載することのできる車両としては、上記の電気自動車やハイブリッド電気自動車が好ましいが、これらに制限されるものではない。

#### 【実施例】

##### 【0088】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。

##### 【0089】

###### 実施例1

下記の手順に従って、正極を作製した。

##### 【0090】

###### ・正極インクの調製

正極活物質としてスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（平均粒子径：0.6 μm、90 g）、導電材としてアセチレンブラック（5 g）、結着材としてポリフッ化ビニリデン（5 g）を混合後、溶媒としてアセトニトリル（300 g）添加して、正極インク1としてのスラリーを調整した。25℃での正極インク1の粘度は、3 cPであった。

##### 【0091】

次に、正極インク1で添加したのと同量の正極活物質、導電材、結着材を混合後、溶媒としてアセトニトリル（500 g）を添加し、固形分濃度が正極インク1よりも薄い正極インク2を調整した。25℃での正極インク2の粘度は、2 cPであった。

##### 【0092】

さらに、正極インク1で添加したのと同量の正極活物質、導電材、結着材を混合後、溶媒としてアセトニトリル（900 g）を添加し、固形分濃度が正極インク2よりも薄い正極インク3を調整した。25℃での正極インク3の粘度は、1 cPであった。

極インク3を調整した。25℃での正極インク3の粘度は、1cPであった。

**【0093】**

<負極インクの調製>

負極活物質として粉碎したグラファイト（平均粒子径0.7μm、90g）、導電材としてアセチレンブラック（5g）、結着材としてポリフッ化ビニリデン（5g）を混合後、溶媒としてアセトニトリル（300g）添加して、負極インク1としてのスラリーを調整した。25℃での負極インク1の粘度は、3cPであった。

**【0094】**

次に、負極インク1で添加したのと同量の負極活物質、導電材、結着材を混合後、溶媒としてアセトニトリル（500g）を添加し、固形分濃度が負極インク1よりも薄い負極インク2を調整した。25℃での負極インク2の粘度は、2cPであった。

**【0095】**

さらに、負極インク1で添加したのと同量の負極活物質、導電材、結着材を混合後、溶媒としてアセトニトリル（900g）を添加し、固形分濃度が負極インク2よりも薄い負極インク3を調整した。25℃での負極インク3の粘度は、1cPであった。

**【0096】**

<電解質インクの調製>

電解質高分子として正極インクで用いたのと同じポリエチレンオキシドとポリプロピレノオキシドとのマクロマー（160g）、電解質塩としてLiBETI（80g）、および光重合開始剤としてベンジルメチルケタール（電解質高分子に対して0.1質量%）を準備し、これに溶媒としてアセトニトリル（760g）を加えた。これを十分に攪拌して、電解質インクとしてのスラリーを調製した。このインクの粘度は2cPであった。

**【0097】**

<電池の作製>

調製した正極、負極インク1～3および市販のインクジェットプリンターを用いて、以下の手順により、電極を作成した。

**【0098】**

なお、上記のインクを使用した場合、溶媒であるアセトニトリルがインクジェットプリンターのインク導入部分にあるプラスチック部品を溶解させてしまう問題があった。よって、インク導入部分にある部品を金属製の部品と交換し、インク溜から直接金属部品にインクを供給させた。また、インクの粘度が低く、活物質が沈殿する懸念があるので、インク溜りを常に回転翼を用いて攪拌した。

**【0099】**

インクジェットプリンターは、市販のコンピューターおよびソフトウェアによって制御された。正極層を作製する際には、調製した正極インク1～3を、それぞれ用いた。正極は、コンピューター上で作成したパターンを、インクジェットプリンターを用いて印刷することによって作製された。なお、金属箔や非水電解質膜を直接プリンターに供給する事は困難だったので、A4版上質紙にこれらを貼り付け、これをプリンターに供給し、印刷した。

**【0100】**

上記改造を施したインクジェットプリンターに正極インク1～3をそれぞれ導入し、コンピューター上で作成したパターンを、集電体として厚さ20μmのステンレス箔上に印刷した。すなわち、集電体上に始めに、正極インク1で厚さ5μmの正極薄膜層1を印刷した。次に、正極薄膜層1上に正極インク2で厚さ5μmの正極薄膜層2を印刷した。さらに、正極薄膜層2上に正極インク3で厚さ5μmの正極薄膜層3を印刷した。なお、各正極薄膜層は印刷ごとに溶媒を乾燥させるため、60℃の真空オープン中で2時間乾燥を行った。

**【0101】**

正極薄膜層1～3に電解質インクを含浸させ、真空中、紫外線を20分間照射し、正極薄膜層1～3内に非水電解質を保持させた。このようにして、3回のパターン印刷によつ

て正極物質層表面から集電体側に向かって固形分濃度が大きくなるような濃度勾配を有する正極層を形成した。

[0102]

【0102】 次に、上記改造を施したインクジェットプリンターに電解質インクを導入し、前記正極層上に、前記正極層から少しはみ出る程度に、電解質インクを印刷した。形成された非水電解質膜は、ムラがなく、均一に形成された。印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オーブン中で2時間乾燥を行った後、電解質用高分子を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、正極層上に非水電解質層を形成した。

(0103)

上記改造を施したインクジェットプリンターに負極インク1～3それぞれを導入し、コンピューター上で作成したパターンを、前記非水電解質層上に印刷した。すなわち、非水電解質層上に始めに、負極インク3で厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の負極薄膜層3を印刷する。次に負極薄膜層3上に負極インク2で厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の負極薄膜層2を印刷する。さらに、負極薄膜層2上に負極インク1で厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の負極薄膜層3を印刷する。なお、各負極薄膜層は印刷するごとに溶媒を乾燥させるため、 $60^\circ\text{C}$ の真空オーブン中で2時間乾燥を行った。

[0104]

乾燥させた負極薄膜層1～3に電解質インクを含浸させ、真空中、紫外線を20分間照射し、負極薄膜層1～3内に非水電解質を保持させた。このようにして、3回のパターン印刷によって負極活性物質層表面から集電体側に向かって固形分濃度が大きくなるような濃度勾配を有する集電体、正極層、非水電解質層、および負極層の積層体を得た。

(0105)

この積層体を、集電体としてのステンレス箔で挟持した。最後に、正負極の電極リードだけが電池外に出るようにアルミラミネート材で封止、成型し、電池とした。

[0106]

比較例 1

#### ＜正極の作製＞

正極活物質としてスピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (90 g)、導電材としてアセチレンブラック (5 g)、結着材としてポリフッ化ビニリデン (5 g)、および、溶媒としてアセトニトリル (100 g) を用いて正極スラリーを調整した。前記スラリーを、集電体であるステンレス箔 (厚さ 20  $\mu\text{m}$ ) の片面にコーティングにより塗布した。次に、塗布したスラリーを 110 °C 程度で乾燥させ、厚さ 15  $\mu\text{m}$  の正極層を有する正極を作製した。

[0107]

### 〔負極の作製〕

負極活物質として粉碎したグラファイト（平均粒子径 0.6 μm、90 g）、導電材としてアセチレンブラック（5 g）、結着材としてポリフッ化ビニリデン（5 g）、および溶媒としてアセトニトリル（100 g）を用いて負極スラリーを調整した。前記負極スラリーを、正極を塗布したステンレス箔の反対の面に塗布した。次に、塗布した負極スラリーを 110 °C 程度で乾燥させて、厚さ 15 μm の負極層を作製した。

[0108]

### 〔6-1-6〕 ゲル電解質層（膜）の作製

電解質高分子として実施例1で用いたのと同じポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとのマクロマー(160g)、溶媒としてN-メチルピロリドン(240g)、電解質塩として1.0MのLiBETI(80g)、重合開始剤としてベンジルメチルケタール(電解質高分子に対して0.1質量%)とを溶解させてプレゲル溶液とした。このプレゲル溶液をセパレーターとしてPP製不織布(厚さ100μm)に含浸させ、不活性雰囲気下で90℃で熱重合を行った。

[0109]

### 〔電池の作製〕

上述の通り作製した電極（正極および負極）に、高分子電解質に用いたものと同じプレゲル溶液を含浸させ、不活性雰囲気下で90℃で熱重合させることにより、電極内にゲル

電解質を保持させた。

【0110】

正極と負極とで電解質を保持させたセパレーター（ゲル電解質）を挟持した。さらに、電池外装材であるアルミラミネートフィルムで封止し、電池を作製した。<評価>  
実施例1の本発明の電池、および、比較例1の電池を恒温槽に入れ、電池温度を25℃とした後、充放電装置を用いて放電性能試験を行った。

【0111】

放電性能試験は、定電流定電圧充電することにより電池を満充電(4.2V)まで充電し、20CAの電流レートで2.5Vまで定電流放電を行った後、高率放電時の放電容量を測定し、放電率(10CAでの放電容量/電池の理論容量×100)を求めることにより行った。その結果を表1に示す。

【0112】

なお、電池の理論容量は、正極活物質の理論容量と、正極活物質塗布量から求められる。

【0113】

【表1】

	実施例1	比較例1
高率放電時の放電率(%)	84	53

【0114】

表1において、比較例1の電池の放電率は53%であるのに対し、実施例1の電池は84%であり、本発明の電池性能が優れることが示されている。

【図面の簡単な説明】

【0115】

【図1】一般的な非水電解質電池用電極および電解質層の模式図を示す。

【図2】本発明の非水電解質電池用電極および電解質層の模式図を示す。

【符号の説明】

【0116】

1…集電体、

2…電極活物質層、

3…電解質層（電解質膜）、

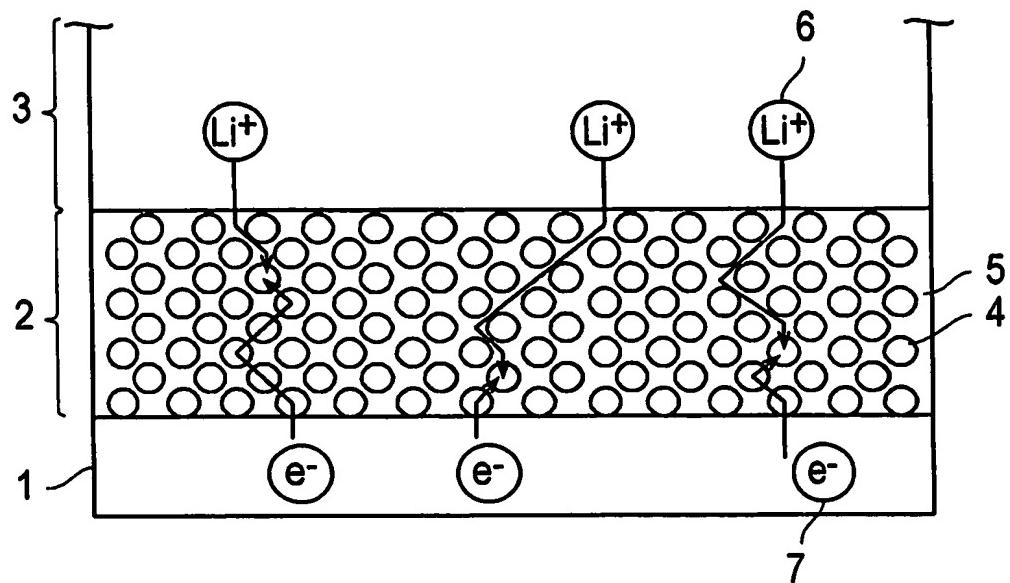
4…電極活物質、

5…電解質、

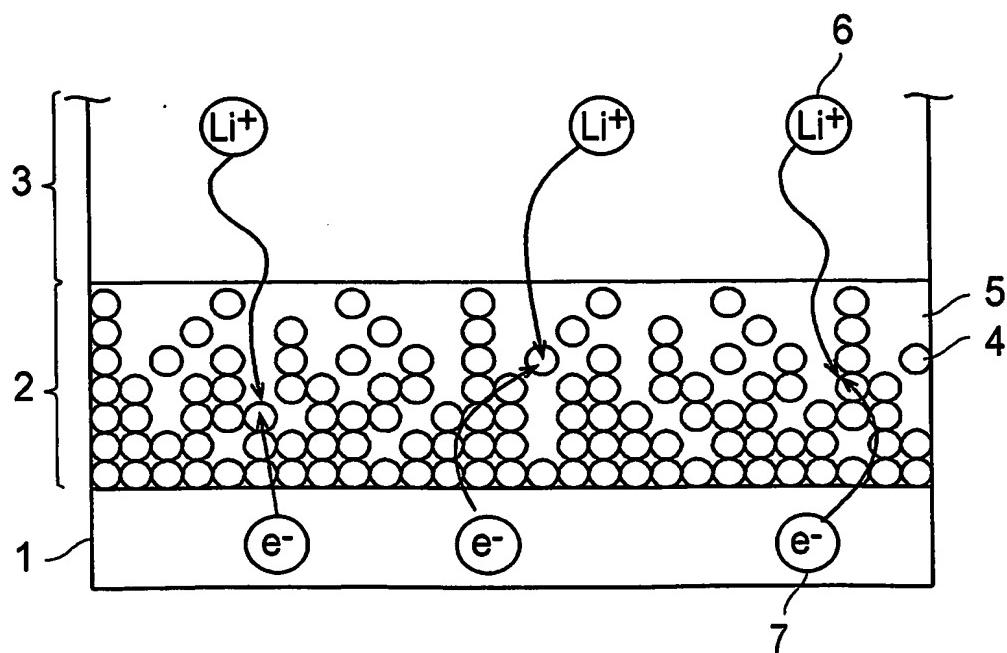
6…Liイオン、

7…電子。

【書類名】 図面  
【図1】



【図2】



【審査名】要約書

【要約】

【課題】 高電流レート放電時に、優れた電池性能を発揮できる非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 集電体上の電極活性物質層において、前記電極活性物質層表面から集電体側に向かって固形分濃度が大きくなるように濃度勾配を有することを特徴とする非水電解質電池用電極により上記課題は解決される。

【選択図】

図2

特願 2003-283974

出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名

日産自動車株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**